

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-218875

(43)公開日 平成6年(1994)8月9日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 15/08	R			
	F			
B 2 1 D 22/20	E	9346-4E		

審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L. (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平5-12534	(71)出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22)出願日	平成5年(1993)1月28日	(72)発明者	網島 研二 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72)発明者	木村 将弘 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72)発明者	山内 英幸 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 ポリアミド被覆成形体およびそれに用いるポリアミドフィルム

(57)【要約】

【構成】鋼板の少なくとも片面にポリアミドフィルムを被覆したのち成形加工したことを特徴とするポリアミド被覆成形体。

【効果】鋼板との接着性、成形性、耐衝撃性に優れ、内容物の味を長期間保存でも変質させないようにできる。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼板の少なくとも片面にポリアミドフィルムを被覆したのち成形加工したことを特徴とするポリアミド被覆成形体。

【請求項2】 しばり成形および／またはしごき成形から選ばれた加工法により得られることを特徴とする請求項1に記載のポリアミド被覆成形体。

【請求項3】 成形体が飲料缶であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のポリアミド被覆成形体。

【請求項4】 相対粘度が2.5以上であることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載のポリアミド被覆成形体に用いるポリアミドフィルム。

【請求項5】 融点が180～235°Cであることを特徴とする請求項4に記載のポリアミドフィルム。

【請求項6】 融点が236°C以上のポリアミド、ポリエステル、ポリエステルエーテル、ポリエステルアミド、ポリエーテルアミド、エチレン・ビニルアルコール共重合体から選ばれた1種または2種以上の混合物であるポリマー層(II)が該ボアミドフィルムに積層されていることを特徴とする請求項4または請求項5に記載のポリアミドフィルム。

【請求項7】 ポリマー層(II)の厚さが0～8μmであることを特徴とする請求項6に記載のポリアミドフィルム。

【請求項8】 ポリマー層(II)および／またはポリアミド層に着色剤を配合したことを特徴とする請求項6または請求項7に記載のポリアミドフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、鋼板成形体およびそれに用いるポリアミドフィルムに関し、さらに詳しくは鋼板とラミネート時およびラミネート後に絞り成形加工、しごき成形加工する際において良好な接着剤、成形性、滑り性、耐衝撃性を発揮し、さらに飲料缶、食缶として用いた時に充填物の味を変質させず、また外観の良好な鋼板成形体およびそれに用いるポリアミドフィルムに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、飲料用金属缶の内面および外面の腐蝕防止には熱硬化性塗料を塗布することが多い。一方、熱可塑性樹脂フィルムを金属板に加熱ラミネートし、これを絞り成形加工やしごき成形加工することによって缶状に成形することが提案されている。熱可塑性樹脂フィルムとしてはポリオレフィンフィルム、共重合ポリエステルフィルム、接着剤付ポリエステルフィルムなどが提案されている。たとえば、特公平2-58094号公報にはポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを熱ラミネート後急冷することにより金属ラミネート側は無配向に、反対側には二軸配向を残すというフィ

ルム被覆金属板の製造方法が開示されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、ポリオレフィンフィルムでは耐熱性、耐食性、保香性に劣り、共重合ポリエステルフィルムでは絞り成形やしごき成形時にプラグにフィルムが粘着して均一な成形が出来ず、その結果フィルムに亀裂が入りやすくなったりプラグが抜けにくくなり成形速度が上がらず、また接着剤によるラミネートではコストが上昇し、接着剤層の絞り成形性・しごき成形性が悪く、亀裂が入り耐食性などに問題があつた。またPETフィルムを熱ラミネートする方法ではラミネート温度を高く設定する必要があるために金属板のダメージ、特にブリキ板等のメッキ層の損傷が大きく、またPET単体ではそれ自体の成形性も不良のため一般的の飲料用缶のような深絞りに対応する上で大きな問題があつた。

【0004】 本発明は、かかるフィルム被覆鋼板の絞り成形、しごき成形において、鋼板ラミネート用フィルムと鋼板との加熱ラミネート時の適性、特に滑り性を改良し、また成形時の接着性、成形性、耐衝撃性を良好にし、さらに成形缶として用いた時に充填物の味を変質させず、また良好な外観を有する鋼板成形体およびそれに用いるポリアミドフィルムを提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 この目的に沿う本発明の鋼板成形体とは、鋼板の少なくとも片面にポリアミドフィルムを被覆したのち成形加工した鋼板成形体およびそれに用いるポリアミドの相対粘度 $\eta_r$ が2.5以上であるポリアミドフィルムである。

【0006】 本発明におけるポリアミドとは、ラクタムの開環重合又はジカルボン酸とジアミンとの縮重合で得られるアミド結合を主鎖に有するポリマーであり、p-アミノ安息香酸、p-アミノメチル安息香酸などを含むポリアミド、さらにはジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸などがあげられ、ジアミンとしては、ヘキサメチレンジアミン、2,4,4'トリメチルヘキサメチレンジアミン、メタ又はパラキシリレンジアミン、シクロヘキサンビスマチルアミン、ビス(4アミノフェニル)メタン、パラアミノシクロヘキシルメタンなどから得られるポリアミドなどがあげられる。これらのカブロラクタムやジカルボン酸とジアミンとをそれぞれ1種又はそれ以上共重合した重合体であつて、本発明の場合、特にポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンアジバミド/カブロラミド共重合体(ナイロン6,66)、ポリカブロラミド(ナイロン6)、ナイロン6,12共重合体、ナイロン12、ポリメタキシリレンアジバミド(mXD6)、ナ

50

イロン6／ポリヘキサメチレンテレフタラミド／イソフタラミド共重合体およびそれらの共重合体などが好ましい。

【0007】本ポリアミドフィルムの相対粘度 $\eta_r$ は2.5以上、好ましくは3.0以上、さらに好ましくは3.5以上であるのがよい。これは、鋼板とのラミネート適性、ラミネート後の成形性、耐レトルト性、耐ビンホール性、耐衝撃性、内容物の味の変質防止のために必要である。

【0008】本発明ポリアミドフィルムの融点は180～235°C、好ましくは200～225°Cであるのがよい。これは融点が235°Cを越えると鋼板とポリアミドフィルムとの熱接着力が弱くなり、その結果、成形むらやクラック発生の原因となるばかりか、鋼板特にスズメッキ鋼板の場合には、鋼板が劣化するために好ましくない。逆に融点が180°C未満であると成缶後のレトルト処理や焼付工程での高温処理で金属との接着が不良になるばかりか、ポリアミドフィルム層が鋼板から収縮・剥離するためである。

【0009】ポリマー層(II)の融点は236°C以上、好ましくは245°C以上であることが必要で、これは高温での焼付処理などの取り扱い性を向上させたためである。ポリマー層(II)のポリマーとしては、ポリアミド、ポリエステル、ポリエステルアミド、ポリエーテルアミド、ポリエステルエーテル、エチレン・ビニルアルコール共重合体などから選ばれた1種または2種以上の混合物であり、代表的なポリマーとしては、ナイロン66およびその共重合体、キシリレンジアミンを含むポリアミド、例えばポリキシリレンジアジパミド、テレフタル酸を含むポリアミド例えばポリヘキサメチレンテレフタラミド／イソフタラミド共重合体(6I/6T)およびその共重合体(例えば6/6I/6T、66/6I/6Tなど)などのポリアミド、ポリエチレンテレフタレート(PET)およびその共重合体、例えばポリエチレンイソフタレート／テレフタレート共重合体、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレートなどのポリエステル、さらにはナイロン6とPETとのポリマー、エタノールアミンとテレフタル酸、アジビン酸などのポリマー、PETにジアミンの共重合体などのポリエステルアミド、さらに、エチレン量5～50モル%共重合ポリビニルアルコール体、例えば“エバール”(クラレ製)、“ソフィカール”(日本合成製)などが代表例としてあげられる。

【0010】これらポリマー(II)層は成缶後、飲料などの充填物と直接接触することが多いための飲料の味が経日で変質しないことも大切であり、これは主として味の成分を選択吸着したり、逆にフィルムからガスが発生するためではないかと思われ、その1つの指標としてd-リモネンの吸着量が20μg/g以下および揮発成分が5μg/g以下であるのがよい。さらに好ましく

は、内容物と接するフィルム表面のぬれ張力は40dyn/cm以上、好ましくは45dyn/cm以上、さらに好ましくは50dyn/cm以上であるのがよく、公知のコロナ放電処理(空気、窒素、炭酸ガスなどのガス中)やプラズマ処理(炭酸ガス、アルゴンなどのガス中)、火炎処理、薬液処理、さらには極性ポリマーのコーティングなどの手法で達成することができる。さらに該フィルム表面の結晶性は高い方が吸着はしにくくなり好ましい。このためには、金属板と本発明のフィルムとを180～230°Cで加熱軟化させて、加圧密着させた後、急冷しそぎることなく徐冷しながら冷却し、この過程で主としてポリマー層(II)に1μm程度以下の微細な球晶を生成させ結晶化させるのがよい。結晶を微細化させるために結晶核剤としてSiO<sub>2</sub>などを0.01～0.5%程度添加するのがよく、結晶化度としては3～50%、好ましくは5～20%とするのがよい。このように微細高結晶化と表面ぬれ張力を高くすることによって味の成分を選択吸着することなく、さらには、成形工程、特にDI成形(Draw Ironing)のように材料をしごき成形するときにはスティックスリップなどを起こさず均一な成形ができるので好ましい。これは主としてしごき棒と本発明フィルムとのすべり性の良化と、本発明フィルムの強韌性と剛性率の向上によるものと推定している。

【0011】本発明フィルムの厚さは、5～250μm、好ましくは15～100μm、さらに好ましくは20～50μmの範囲にあるのがよい。5μm未満と薄いと耐食性、成形性等が不良になり、250μmを越えると成形性に劣るようになるためである。また、ポリマー層(II)の厚さは、好ましくは0～8μm、さらに好ましくは0.5～3μmの範囲にあるのがよい。さらに、全体の本発明フィルムの厚みに対して25%以下、好ましくは1～10%の範囲のものがよい。これは、高温での取り扱い性、成形性、耐衝撃性、耐ビンホール性などの特性を満足さすためである。ポリアミドフィルムの厚さは10～200μm、好ましくは、10～100μm、さらに好ましくは10～50μm範囲のものがよく、これは、金属との接着性、耐衝撃性、耐レトルト性、成形性などを満足させるためである。

【0012】さらにまた、本発明のポリアミドフィルムの表面最大粗さR<sub>t</sub>は、1μm以下であることが、金属との間に空気がかみ込むことを防止できるため好ましい。

【0013】鋼板は単純に鉄を主成分とする金属板でもよいが、その表面に接着性や耐腐食性を改良する無機酸化物被膜層、例えばクロム酸処理、リン酸処理、クロム酸／リン酸処理、電解クロム酸処理、クロメート処理、クロムクロメート処理などで代表される化成処理被膜層をもうけてもよく、特に金属クロム換算による値でクロムとして6.5～150mg/m<sup>2</sup>のクロム水和酸化物

が好ましく、さらに、展延性金属メッキ層、例えばニッケル、スズ、亜鉛、アルミニウム、砲金、真ちゅうなどをもうけてもよいことは明らかである。スズメッキの場合 $0.5 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$ 、ニッケルまたはアルミニウムの場合 $1.8 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ のメッキ量を有するもののがよい。

【0014】鋼板にポリアミドフィルムを被覆する方法としては、ポリアミドフィルムの熱接着性を利用して熱圧着する方法や、他の接着剤層をフィルムと鋼板の間に介在させて接着する方法、さらにはそれらの併用方法などがあるが熱圧着法が本発明の場合好ましい。

【0015】このようにして得られた被覆鋼板をポンチとダイスなどの治具で絞り成形加工、しごき成形加工、\*

$$\frac{t_0 - t_1}{t_0} \times 100 \quad (t_0 \text{ 缶底厚み, } t_1 \text{ 缶側厚み})$$

として $10 \sim 50\%$ 、全体として $30 \sim 85\%$ の範囲にあるのが好ましい。

【0017】次に本発明ポリアミド被覆成形体の製造方法について述べるがこれに限定されるものではない。

【0018】化成処理された鋼板と本発明ポリアミドフィルムを直接加熱接着したり、両者の間に他の接着剤を介在させたりして被覆鋼板を得る。次にこの被覆鋼板をしごき加工および/または絞り加工を多段階に分けて行ない、カップ状の成形体を得る。

【0019】また本発明ポノアミドフィルムの製造方法について述べるがこれに限定されるものではない。ポリアミド(I)としてナイロン610(融点 $215^\circ\text{C}$ 、相対粘度 $\eta_r = 3.0$ )を用い、ポリマー層(II)としてポリエチレンテレフタレート/イソフタレート(融点 $245^\circ\text{C}$ 、固有粘度 $1.0$ 、添加剤として $200 \mu\text{m}$ の $\text{SiO}_2$ を $0.2$ 重量%)や、ナイロン6/61/6T(融点 $240^\circ\text{C}$ 、相対粘度 $\eta_r = 2.8$ 、添加剤としてサイロイド150を $0.15$ 重量%)を用い、公知の方法によって脱水乾燥させた後、あるいは未乾燥のままで2軸ペント式の別々の押出機に供給して溶融し、しかる後のフィードブロックに2層に積層して通常の口金から吐出後、冷却ドラムにて冷却固化してキャストフィルムを得る。かくして得られた2層積層フィルムを、必要に応じて、加熱エージングや表面活性化処理をして巻き取る。この加熱処理および表面活性化処理は、フィルム中に溶存するガスを飛散させたり、内容物の選択吸着するのを防止するのに有効な工程であり、 $80^\circ\text{C}$ 、30分処理での揮発成分が $5 \mu\text{g/g}$ 以下さらに、d-リモネンの吸着量が $20 \mu\text{g/g}$ 以下になるようにすることによって充填物の味の変質を防ぐのである。

【0020】かくして得られたポリマー層(II)の厚さは $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ と薄くし、一方ポリアミド層の厚さは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ と厚くし、トータル $20 \sim 50 \mu\text{m}$ の

\*絞りしごき成形加工などを行なう。代表的に絞りしごき缶、すなわち側面無縫目金属缶(2ピース缶)の製法としては、被覆鋼板を円板の形状に打抜き、次に絞り工程で絞りダイスとポンチの間で絞り加工し、浅絞りされたカップ状成形物を、再絞り工程において、より小径の再絞りダイスと再絞りポンチとの間で再絞り加工またはしごき加工して、深絞り又はしごきされたカップ状成形体に成形する。もちろん加工時に潤滑剤を用いることもできるし、3段目の絞り加工、しごき加工も可能である。

なお1段のしごき加工ではしごき率、すなわち

【0016】

【式1】

フィルムを得る。

【0021】本発明の鋼板ラミネート用フィルムは、絞り成形やしごき成形によって製造される金属缶の内面および外面被覆用に好適に用いることができる。またツーピース缶の蓋部分あるいはスリーピース缶の胴、蓋、底の被覆用としても良好な金属接着性、成形性を有するため好ましく使用することができる。特に外面被覆用には着色した本発明フィルムを用いることができる。このためにポリアミド層(I)および/またはポリマー層(II)のポリマーに着色剤を配合することができる。着色剤としては白色系が多く、これには酸化チタン $\text{TiO}_2$ 、特にルチル型酸化チタン、亜鉛華 $\text{ZnO}$ 、リトホン $\text{ZnSbAsO}_4$ などから選ばれた着色剤を $10 \sim 50$ 重量%、好ましくは $20 \sim 40$ 重量%添加することが多い。添加量が $10$ 重量%未満だと白色性、隠蔽性に劣るため好ましくない。必要によっては、ビンキング剤やブルーイング剤などを併用してもよい。

【0022】

【物性の評価方法】

(1) 成形性

ポリエスチルフィルムの共重合ポリエスチルフィルム面と $\text{Sn}$ メッキしたブリキ金属板とを $180 \sim 230^\circ\text{C}$ の温度に加熱・加圧ラミネートし、プレス成形機(センバ鉄工(株)製、VAS-33P型)で $100 \text{ kg/cm}^2$ の圧力で冷間成形を行い、径Dが $100 \text{ mm}$ 、深さhが $130 \text{ mm}$ の絞り比( $h/D$ ) $1.3$ のカップを得た。このカップ内に $1\%$ の食塩水を入れ全体を $80^\circ\text{C}$ に加熱して24時間放置後、缶内に発生するサビの状況から成形性を判断した。

【0023】○: サビの発生なし

△:  $1 \text{ mm}$ 以下のサビが3個以内発生

×: 多数のサビ発生

【0024】(2) 融点 $T_m$ 、ガラス転位温度 $T_g$

走査型熱量計 (DSC-II型、バーキンエルマー社製) に、サンプル 10 mg をセットし、窒素気流下にて、昇温速度 20 °C/分で昇温し、ガラス状態からゴム状態への転位に基づくベースラインの変奇から比熱の変化温度を Tg とし、さらに昇温してゆき、結晶の融解に基づく吸熱ピーク温度を Tm とした。

## 【0025】(3) 耐衝撃性

上記(1)で成缶後、125 °C、30分間高圧スチーム・レトルト処理後缶側面および缶底缶外面からポンチで 5ヶ所づつ衝撃を与えた後、(1)と同様の加熱食塩水に 24時間放置後、ポンチで衝撃を与えた部分のサビの発生を観察、測定し、該部分にサビが発生していないときを○、サビが 1 mm 以下で 3 個以内のときを△、それ以上サビが発生しているときを×とした。

## 【0026】(4) 挥発成分 (μg/g)

フィルム (25 μm × 150 mm × 450 mm) を 80 °C、30分間窒素気流中で加熱し追い出される成分をガスクロマトグラフィにより定量する。このガス量 (μg/g) をフィルム重さ (g) で割った値で示した。

【0027】(5) d-リモネンのフィルムへの吸着  
フィルム (25 μm × 150 mm × 450 mm) を d-リモネンの水溶液 (可溶化剤としてシュガーエステルを 0.3% 添加 20 ppm) に常温で 5 日間浸漬し、このフィルムを 80 °C、30 分間窒素気流中で加熱し追い出される成分をガスクロマトグラフィにより定量した。単位はガス量 (μg) をフィルム重量 (g) で割ったものである。

## 【0028】(6) 味の変質

本来は感覚評価であるが、再現性のある正確なデータとするために、上記(4) 加熱成分発生成分量と、上記(5) d-リモネン吸着量とで判断した。

【0029】○：加熱発生成分量 5 未満、d-リモネン吸着量 20 未満

△：加熱発生成分量 5 以上、d-リモネン吸着量 20 未満

△：加熱発生成分量 5 未満、d-リモネン吸着量 20 以上

×：加熱発生成分量 5 以上、d-リモネン吸着量 20 以上

【0030】(7) 表面ねれ張力  $\gamma_c$  (dyn/cm)  
ASTM-D-2578-67T 法によって、20 °C、65%RH 霧閉気下にて測定した。

## 【0031】(8) 接着性

180～230 °C に加熱された金属ロールとシリコンゴムロールの間に、本発明フィルムの共重合ポリエステル

フィルム面と Sn メッキブリキ板とを合わせ、圧力 2.0 kg/cm<sup>2</sup> で加圧接着し、接着後空気中で冷却した。該ラミネート板のラミネート接着力を角度 180° の剥離テストにより求め、ラミネート接着力が 250 g/cm 以上のときを○、それ未満のときを×とした。

## 【0032】(9) 層間フィルム厚さ

一旦フィルムをエージング結晶化させたのち、ミクロトームで断面を切り出して位相差顕微鏡にて測定した。

【0033】(10) 固有粘度  $\eta$ 

10 オルトクロルフェノール中 25 °C で測定したもので  $d_1/g$  で表わした。

【0034】(11) 相対粘度  $\eta_r$ 

濃硫酸を溶媒として測定した。

## 【0035】

【実施例】以下に実施例、比較例により本発明をより具体的に説明する。

## 【0036】実施例 1～実施例 8

20 ポノアミドとしてナイロン 12 ( $\eta_r = 3.0$ )、ナイロン 610 ( $\eta_r = 3.0$ )、ナイロン 6, 66 ( $\eta_r = 2.9$ )、ナイロン 6, 12 ( $\eta_r = 3.2$ )、およびナイロン 6I/6T ( $\eta_r = 3.5$ ) を用い、ポリマー (I I) として  $\eta_r = 2.8$  のポリメタキシリレンアシバミド (mXD6)、 $\eta_r = 2.9$  のナイロン 6/6I/6T、 $\eta_r = 0.9$  のポリエチレンテレフタレート/イソフタレート (PET/I) を用い、それぞれのポリマーを二軸ベント押出機に供給し溶融後、複合アダプターで 2 種のポリマー融液を分液後、口金から 2 層積層シートを吐出させ、110 °C に保たれているサンドブラフトロール上で徐冷しながらキャストシートを得た。得られたフィルム厚さはポリアミド層が 23 μ、ポリマー層 (I I) は 2 μ のトータル 25 μ になるようにした。

【0037】軟鋼板 (0.32 mm) の片面に上層にクロム水和酸化物層 (クロムとして 28 mg/m<sup>2</sup>)、下層に金属クロム層 (157 mg/m<sup>2</sup>) のメッキ層を有し、他の面 (フィルム非被覆面) にスズ層 (1.5 g/m<sup>2</sup>) の延性金属のメッキ層を有した鋼板を高周波加熱にて加熱し、この上に上記積層ポリアミドフィルムの低融点ポリアミド側を鋼板に加圧して接着後、急冷して被覆鋼板を得た。次に缶内面がフィルム被覆面になるよう総しごき率 6.8% の絞りしごき加工を行なった。かくして得られた成形体の成形性、耐衝撃性などを評価した。

## 【0038】

【表 1】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
ポリマー層(II)の組成(%)	6/61/6T (10/50/40)	6/61/6T (10/50/40)	6/61/6T (10/50/40)	6/61/6T (10/50/40)
ポリマー層(II)の融点(℃)	240	240	240	240
ポリアミド層の組成(%)	ナイロン610	ナイロン6/12 (90/10)	ナイロン6/66 (95/5)	ナイロン61/6T (70/30)
ポリアミド層の融点(℃)	215	203	210	215
成形性	○	○	○	○
耐衝撃性	○	○	○	○
接着性	○	○	○	○
味の変質	○	○	○	○

【表2】

表2

	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
ポリマー層(II)の組成 (%)	mXD6	PET/I (10/50/40)	6/61/6T (10/50/40)	6/61/6T (10/50/40)
ポリマー層(II)の融点 (°C)	238	247	240	240
ポリアミド層の組成 (%)	ナイロン6110	ナイロン6/12 (90/10)	ナイロン12	ナイロン61/6T (62/38)
ポリアミド層の融点 (°C)	215	203	180	235
成形性	○	○	○	△
耐衝撃性	○	○	△	△
接着性	○	○	○	△
味の変質	○	○	△	○

実施例9～実施例12

【0039】

実施例1で用いたポリマーの相対粘度 $\eta_r$ を変える以外 40 【表3】

は実施例1と全く同様にして成形体を得て評価した。

表3

	実施例1	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
ポリマー層(II)の $\eta_r$	2.9	2.9	2.9	3.5	2.9
ポリアミド層の $\eta_r$	3.0	2.5	3.5	2.5	2.0
成形性	○	△	○	○	△
耐衝撃性	○	△	○	△	×
接着性	○	○	○	○	△

このようにポリアミドの相対粘度 $\eta_r$ は2.5以上であるのが好ましい。

\*全く同じにして成形体を得た。

【0041】

【0040】実施例13～実施例15

20 【表4】

実施例1で用いた厚み構成を変更する以外は実施例1と\*

表4

	実施例1	実施例13	実施例14	実施例15
ポリマー層(II)の厚さ( $\mu m$ )	2	0	8	12
ポリアミド層の厚さ( $\mu m$ )	23	25	17	13
成形性	○	△	○	△
耐衝撃性	○	○	△	×
接着性	○	○	△	△
味の変質	○	△	○	○

このように外層にくるポリマー層(II)の厚さは0～8  $\mu m$ の範囲が好ましいことが判る。

続いてしごき成形を行なった。

【0044】

【表5】

ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート共重合体(83/17モル%、 $\eta = 0.8$ )を、二軸ベント押出機に供給し、265°Cで溶融させたのち、Tダイ口金からシート状に吐出させ、25°Cに保たれたキャストドライムに密着冷却固化し、厚さ25  $\mu m$ のフィルムを得た。

【0043】かくして得られたポリエスチルフィルムを実施例1と同様にメッキ鋼板に接着して被覆鋼板を得、 50

15  
表5

	実施例1	比較例1
成形性	○	△
耐衝撃性	○	×
接着性	○	△
味の変質	○	×

このようにポリエステル共重合体フィルムでは、製缶用内面貼合せフィルムとしては不適であることが判る。

## 【0045】

【発明の効果】本発明の鋼板ラミネート用フィルムとしては、高融点のポリマー層(II)を薄く、高粘度で低融点のポリアミド層を厚く積層したフィルムを用いたので、鋼板との接着性、成形性、レトルト処理後の耐衝撃性などに優れているばかりか、コーヒー、ジュースなどの内容充填物の味を高温(60°C)で保持しても変質しないことが可能となった。したがって本発明フィルムは、特に飲料缶などの容器用内張りおよび外張りフィルムとして用いることができ、成形方法についてもD.I.しごき成形法やD.T.R.絞り成形缶に用いることができる。